

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 1月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-006126

[ST.10/C]:

[JP 2003-006126]

出 願 人

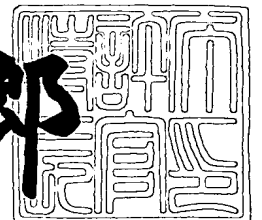
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 7月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052809

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-417

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C211/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 桑原 久征

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 越後 雅敏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 小山 剛司

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

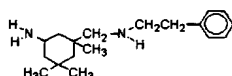
【発明の名称】 アミノ化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により得られるアミノ化合物。

【請求項 2】 (1) 式で示されるアミノ化合物。

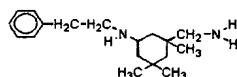
【化 1】



(1)

【請求項 3】 (2) 式で示されるアミノ化合物。

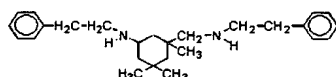
【化 2】



(2)

【請求項 4】 (3) 式で示されるアミノ化合物。

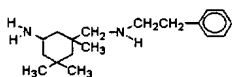
【化 3】



(3)

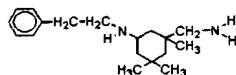
【請求項 5】 イソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により得られる(1)、(2)または(3)式で示されるアミノ化合物。

【化 4】



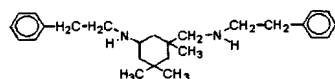
(1)

【化5】



(2)

【化6】



(3)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はイソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により得られるアミノ化合物に関する。このアミノ化合物は自動車用電着塗料、船舶・橋梁・陸海上鉄構造物用重防食塗料、飲料用缶の内面塗装用塗料などの塗料用途、積層板、半導体封止材、絶縁粉体塗料、コイル含浸として家電製品、通信機器、自動車・航空機の制御系などに用いられる電気・電子用途、橋梁の耐震補強、コンクリート構造物のライニング・補強・補修、建築物の床材、上下水道設備のライニング、排水・透水舗装などの土木・建築用途、車両・航空機用などの接着剤用途、航空機、産業資材、スポーツ用品などの複合材料用途、などのきわめて広い分野で利用されているエポキシ樹脂の硬化剤および硬化剤原料として、またフォーム、エラストマー、塗料、接着剤、バインダー、繊維、皮革、床材、防水剤、アスレチック材、シーラント、コーキング、医用材料、繊維処理剤として、衣類、スポーツ用品、生活用品、エレクトロニクス、医療用機器、自動車、運輸機器、土木建築、産業資材分野などの広い分野で利用されているポリウレタン樹脂の鎖延長剤および鎖延長剤原料として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】

各種ポリアミノ化合物は、エポキシ樹脂硬化剤およびその原料として、またポリウレタン樹脂鎖延長剤およびその原料に用いられていることは広く知られている。イソホロンジアミンを原料とするエポキシ樹脂硬化剤は鎖状脂肪族ポリアミノ化合物、およびそれを原料とするエポキシ樹脂硬化剤と比較して、光沢および平滑性に優れた塗膜を与え、耐水性、耐薬品性に優れた硬化物を与える等の特長を有している（非特許文献1参照）。

【0003】

しかしイソホロンジアミンは、無変性のままでエポキシ樹脂硬化剤として用いられることは稀で、一般には種々の変性を行なって使用されている。代表的な変性方法としては、1. カルボキシル基を有する化合物との反応による変性、2. エポキシ化合物との反応による変性、3. アルデヒド化合物とフェノール化合物とのマンニッヒ反応による変性、4. アクリル化合物とのマイケル付加反応による変性、などが挙げられる。

【0004】

これらの変性を行なうことにより、有害蒸気の低減、硬化時の発熱性の改善、硬化物の接着性、耐水性、耐薬品性が改善される。しかし、その反面、イソホロンジアミンを原料として各種変性を行なったエポキシ樹脂硬化剤は、粘度が高くなることが知られている。一般に、硬化剤は作業性の観点より低粘度であることが望ましい。上記の各反応物は変性物であることから、変性割合を下げることによって、低粘度の反応物を得ることができる。しかし、変性割合を下げると、未反応の原料アミンが多く残存し、得られた反応物はエポキシ樹脂硬化剤として、有害蒸気の低減、硬化時の発熱性の改善、硬化物の接着性、耐水性、耐薬品性の改善効果を十分に得ることは難しい。

【0005】

また、上記の目的を達成し、低粘度のエポキシ樹脂硬化剤とするために、変性割合を増加させて、得られた反応物を溶剤で希釈してエポキシ樹脂硬化剤とする方法が用いられている。しかし、近年エポキシ樹脂に使用される硬化剤は、地球

環境の汚染防止の観点から、溶剤を使用しない傾向が強まってきており、無用剤系のエポキシ樹脂硬化剤が求められている。

【 0 0 0 6 】

また、エポキシ樹脂硬化剤として、メタキシレンジアミン等を変性したアミノ化合物が紹介されており、該アミノ化合物は、比較的低粘度であることが開示されている（特許文献 1 参照）

【 0 0 0 7 】

【非特許文献 1】

垣内弘編著 「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」 （株）CMC、1994 年 5 月 31 日 41 - 49 頁

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 1 6 1 0 7 6 号公報（3 - 5 頁）

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低粘度でありながら未反応ポリアミン含有量が低く、エポキシ樹脂硬化剤として使用した際に、良好な硬化物性能を与えるアミノ化合物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、強塩基触媒下でイソホロンジアミンと、スチレンとの付加反応により新規アミノ化合物が得られること、得られたアミノ化合物を含有する組成物は、エポキシ樹脂硬化剤として、良好な硬化物性能を与えることを見出して本発明に至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明はイソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により得られるアミノ化合物に関するものである。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明のアミノ化合物は、イソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により

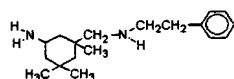
得られるアミノ化合物である。

【0012】

本発明は、また、イソホロンジアミンのメチレンアミノ基にフェネチル基が結合した（１）式に示される化合物、イソホロンジアミンのアミノ基にフェネチル基が結合した（２）式に示される化合物、または、イソホロンジアミンのメチレンアミノ基とアミノ基にそれぞれフェネチル基が結合した（３）式に示される化合物である。これらは、イソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により得られる。

【0013】

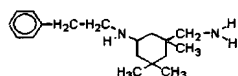
【化 7】



(1)

【0014】

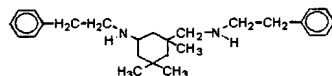
【化 8】



(2)

【0015】

【化 9】



(3)

【0016】

本発明において、イソホロンジアミンとスチレンから上記アミノ化合物を合成する際には、強塩基性を呈する触媒を使用することが好ましい。例えば、アルカ

リ金属、アルカリ金属アミド、アルキル化アルカリ金属などがあるが、好ましくはアルカリ金属アミド（一般式 $MNR R'$: M はアルカリ金属、 N は窒素、 R および R' は各々独立して水素またはアルキル基である）であり、特にリチウムアミド ($LiNH_2$) が好ましい。触媒の使用量は、原料の種類や反応比率、反応温度等の条件により異なるが、通常は原料中に 0.05 ~ 5 重量% であり、好ましくは 0.1 ~ 3 重量% である。

【0017】

本発明のアミノ化合物を合成する際の反応温度は、通常 50 ~ 130℃ であり、これより反応温度が低い場合にはイソホロンジアミンとスチレンの反応速度が遅く、逆に反応温度が高い場合には、副生成物としてスチレンの重合物が生成することから、反応比率、触媒の種類と量に応じて反応温度を選択することが望ましい。

【0018】

本発明のアミノ化合物を合成する際に触媒として使用するアルカリ金属アミド等の強塩基触媒は、空気中の水や二酸化炭素と容易に反応するため、反応は窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行い、水分や二酸化炭素の影響を除外することが必要である。

【0019】

本発明のイソホロンジアミンとスチレンの反応は発熱反応であり、反応温度を一定に保つためには発熱によって生じる温度上昇を制御する必要がある。また、スチレンの重合を抑制するために、スチレンは一定の反応温度の範囲内で滴下により添加することが望ましい。スチレンの滴下に要する時間は反応比率、触媒量に応じて選択することが望ましい。

【0020】

反応速度は、イソホロンジアミン及びスチレンの反応比率、反応温度、触媒の種類と量に大きく支配されるため、反応時間は条件により設定されるべきであるが、反応中に反応液のサンプリングを行ない、ガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィー等で原料であるスチレンの定量を行ない、未反応のスチレンが 1 重量% 以下になるまでを反応時間とすることが望ましい。

【 0 0 2 1 】

反応終了後に得られる反応液中には、反応により生成したアミノ化合物と触媒のアルカリ金属アミドが含まれる。触媒のアルカリ金属アミドは、ろ過により除去可能である。ろ過の場合は、塩酸、塩化水素ガス、酢酸などの酸、メタノール、エタノール等のアルコール、あるいは水等を加えてアルカリ金属アミドを除去容易な塩に変えてからろ過することが可能である。例えば水を用いた場合には、アルカリ金属アミドが水酸化物となり、ろ過が容易となる。

【 0 0 2 2 】

上記の反応により得られたアミノ化合物は、25℃における粘度が35～3000 mPa・sの淡黄色透明の液体である。

【 0 0 2 3 】

触媒のアルカリ金属アミドが除去された反応液中には、(1)、(2)式で示されるイソホロンジアミン1分子中の1級アミンに対してスチレン1分子が付加した1対1付加体、(3)式で示されるイソホロンジアミン1分子中の2つの1級アミンそれぞれにスチレンが1分子が付加した1対2付加体、その他、イソホロンジアミン1分子の1つの1級アミンにスチレン2分子が付加し、もう1つの1級アミンにはスチレン1分子が付加した1対3付加体、イソホロンジアミン1分子中の2つの1級アミンにスチレン4が2分子ずつ付加した物1対4付加体などのアミノ化合物と、未反応のイソホロンジアミンが含まれる。アミノ化合物中の各付加物の含有率は、イソホロンジアミンとスチレンとの反応比率に支配され、スチレンの比率が高いほど付加分子数が大きい付加体の割合が多くなる。

【 0 0 2 4 】

本発明によって得られるアミノ化合物は、エポキシ樹脂やイソシアネート等との反応性を有し、エポキシ樹脂硬化剤およびウレタン樹脂の鎖延長剤として有用である。さらには紙力増強剤、ゴム用薬品、清缶剤、スラグ防止剤、界面活性剤、乳化剤、染料、顔料、染色助剤、繊維用油剤、化粧品、防皺加工剤、キレート剤、浮遊選鉱剤、洗剤、チクソ剤、pH調整剤、殺虫剤、除草剤、農薬安定剤、飼料添加剤、触媒、重合促進剤、重合防止剤、安定剤、イオン交換樹脂、ガス吸収剤、抗酸化剤、防蝕剤、防錆剤、殺菌剤、抗菌剤、不凍液、潤滑油、滑剤、医

薬中間体、ポリアミド、溶剤、写真薬など様々な分野で幅広く利用することができる。

【0025】

本発明のアミノ化合物をエポキシ樹脂硬化剤として用いるには、(1)、(2) および (3) 式で示されるアミノ化合物の含有量が15重量%以上であることが好ましい。

【0026】

本発明のアミノ化合物をエポキシ樹脂硬化剤として使用する場合には、単独で使用してもよいし、他のポリアミン系エポキシ樹脂硬化剤と混合して使用してもよい。この場合の混合量は、本発明のアミノ化合物の特徴が損なわれない範囲であれば特に限定されるものではないが、5～80重量%の範囲が好ましい。

【0027】

本発明のアミノ化合物は、ポリアミン系エポキシ樹脂硬化剤のアミン原料として、さらに変性して使用することもできる。この場合は、スチレンによる変性モル数は、得られる化合物が活性水素を持つアミノ基を含有し、本発明のアミノ化合物の特徴が損なわれないような割合であれば特に限定されない。また、変性方法は通常のポリアミン系硬化剤に利用されている方法でよく、特に限定されるものではない。

【0028】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、アミノ化合物の分析、およびエポキシ樹脂塗膜性能の評価は、以下の方法にて行なった。

<アミノ化合物の分析>

(1) ガスクロマトグラム-質量 (GC-MS) 分析法

GC装置：島津製作所(株)製 GC-17A

MS装置：島津製作所(株)製 QP5050A

カラム：J&W社製 DB-1 (長さ15m、内径0.25mm、Film厚0.1μm)

カラムオープン温度：120℃／10分＋10℃／分 昇温＋300℃／40分
 <エポキシ樹脂塗膜性能評価>

エポキシ樹脂組成物を、23℃、50％RHの条件下で、鋼板に200μmの厚みで塗装した。

外観：7日後の塗膜外観（光沢、透明性、平滑性）を目視で評価し、乾燥性は指触により評価した。

耐水性：1、4 および7日後の塗膜上に水滴を滴下し、1日放置後の塗膜の変化を目視にて評価した。

耐薬品性、7日硬化後の塗装鋼板を各薬品に7日間23℃で浸漬し、塗膜の変化を目視により評価した。

耐塩水噴霧性：JIS K 5400に準拠し、7日後塩水噴霧後の塗膜の変化を目視により評価した。

評価方法：4段階で評価

◎：優秀、○：良好 △：やや不良 ×：不良

【0029】

実施例1

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗、およびコンデンサーを備えた内容積2リットルの丸底フラスコに、イソホロンジアミン（IPDA；デグッサ社製）681.2g（4.0モル）とリチウムアミド（メルク（株）製試薬）3.3g（0.14モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。昇温後スチレン（和光純薬工業（株）製、試薬特級）416.8g（4.0モル）を2.5時間かけて滴下した。滴下後1時間80℃に保ったのち、室温に冷却した。室温に冷却後、仕込んだリチウムアミドの10倍モル量の水25.2g（1.4モル）を加え攪拌した。その後、濾過して沈殿物を分離後、残存する水を減圧蒸留にて除去し、再度濾過して、アミノ化合物A、1032.7gを得た。アミノ化合物Aの粘度は90mPa・s／25℃であり、未反応スチレン0.03重量％、未反応イソホロンジアミン（IPDA）は14.6重量％だった。

【0030】

得られたアミノ化合物をGC-MS分析した結果、未反応IPDAの他に、5

つのピークが観測された。5つのピークを保持時間の順にピーク a、b、c、d、e とすると、ピーク面積比は、IPDA : 11.2%、ピーク a : 9.2%、ピーク b : 33.5%、ピーク c : 11.1%、ピーク d : 9.5%、ピーク e : 25.6% であった。(図1 参照)

【0031】

a、b、c、d、e の各ピークの GC-MS 分析結果から、ピーク a は、183 m/z (M-91) の他、152 m/z、134 m/z、124 m/z、105 m/z が存在することから、(1) 式のトランス体であることが確認された。

【0032】

ピーク b は、183 m/z (M-91) の他、166 m/z、134 m/z、124 m/z、105 m/z が存在することから、(1) 式のシス体であることが確認された。

【0033】

ピーク c には、183 m/z (M-91) の他、166 m/z、105 m/z の他に、30 m/z ($\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$) が存在することから、(2) 式であることが確認された。

【0034】

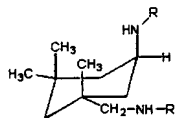
ピーク d、e には、287 m/z (M-91) の他、258 m/z (M-120)、166 m/z、154 m/z、134 m/z、105 m/z が存在することから、(3) 式の化合物であることが確認された。

【0035】

またピーク d、e の GC-MS 分析結果より、ピーク d の 287 m/z (M-91)、258 m/z (M-120) は、同等のピーク強度で検出された。また、ピーク e では、287 m/z (M-91) のピーク強度が強く、258 m/z (M-120) のピーク強度は弱かった。(3) 式で示される化合物は、(4) 式と (5) 式で示される異性体を持つと推測される。(4) 式で示される化合物は 1, 3-アキシアル位相互作用により、シクロヘキサン環に結合したアミノ基の脱離が容易になる。この結果より、ピーク d は (4) 式で示される化合物、ピーク e は (5) 式に示される化合物であると同定された。

【0036】

【化10】

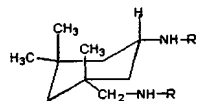


(4)

(ただし、Rはフェネチル基を示す。)

【0037】

【化11】



(5)

(ただし、Rはフェネチル基を示す。)

【0038】

実施例1で得られたアミノ化合物をエポキシ樹脂硬化剤として使用して、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名：エピコート828、エポキシ当量：190 g/e q）と表1に示す割合で配合し、エポキシ樹脂硬化塗膜を作成して、23℃、50%RHの条件下で硬化させて性能評価を行なった。評価結果を表1に示した。

【0039】

比較例1

実施例1と同様のフラスコにIPDA 681.2 g (4.0モル)を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に保ちながら、ブチルグリシジルエーテル（日本油脂(株)製、商品名：ニッサンエピオールB、エポキシ当量：130 g/e q、以下BGEと記載）520.0 g (4.0モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃に昇温して2時間反応を行い、IPDAのBGE付加物1181.4 gを得た。IPDAのBGE付加物の粘度は3400 mPa・s/25℃、未反応IPDA量は15.1重量%、活性水素当量は1

00であった。

【0040】

比較例1で得られたIPDAのBGE付加物をエポキシ樹脂硬化剤として使用した以外は、実施例1と同様の方法でエポキシ樹脂硬化塗膜を作成して評価を行った。評価結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

	実施例 1	比較例 1
エポキシ樹脂組成物 (g)		
エピコート 828	100	100
アミノ化合物 A	48	
IPDA の BGE 付加物		53
硬化塗膜性能		
外観		
光沢	◎	○
透明性	◎	○
平滑性	◎	○
耐水性		
(1 / 4 / 7 日)	◎ / ◎ / ◎	△ / ○ / ◎
耐薬品性		
10% 苛性ソーダ	◎	○
10% 硫酸	◎	○
10% 酢酸	○	△
メタノール	○	△
トルエン	○	△
耐塩水噴霧性	◎	△

【0042】

【発明の効果】

以上の実施例から明らかなように、本発明のアミノ化合物は、低粘度でありながら未反応ポリアミン含有量が比較的低く、エポキシ樹脂硬化剤として使用した際に良好な硬化物性能を与える他、様々な分野で幅広く利用することができる。

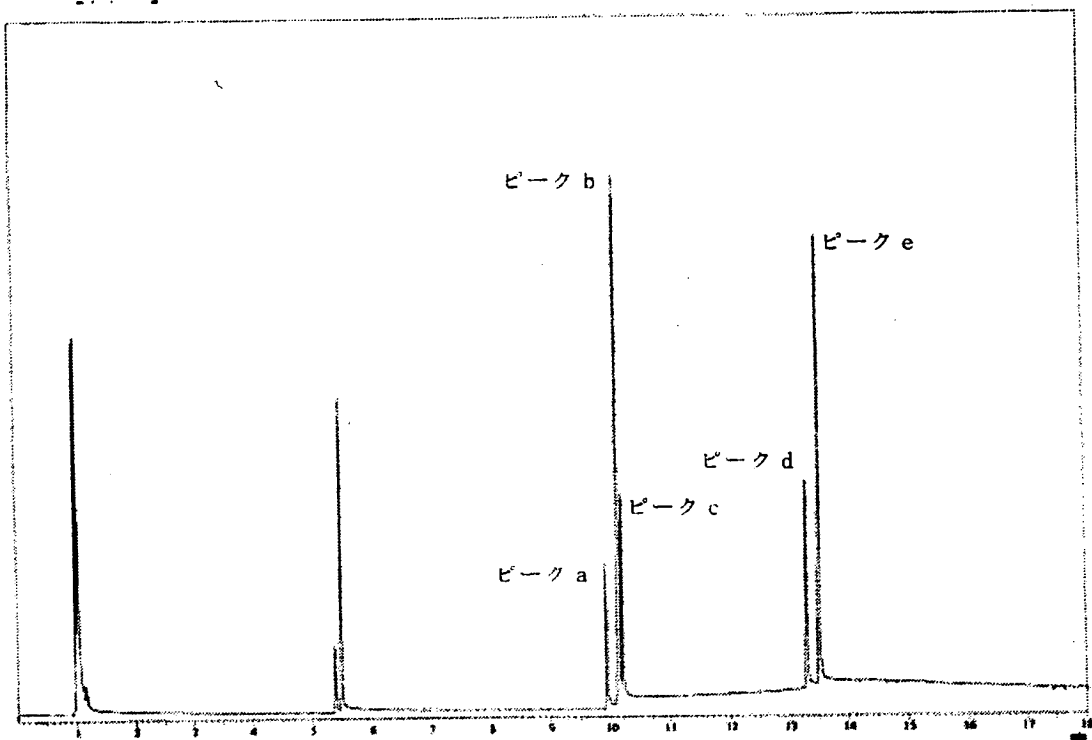
【0043】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 にて合成したアミノ化合物 A の GC-MS チャート

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低粘度でありながら未反応ポリアミン含有量が低く、エポキシ樹脂硬化剤として使用した際に、良好な硬化物性能を与えるアミノ化合物を提供する。

【解決手段】 イソホロンジアミンとスチレンとの付加反応により得られるアミノ化合物。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-006126
受付番号	50300046581
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月14日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社